

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—190885

⑪ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
B 41 M 5/00 7381—2H
B 41 J 3/04 1 0 1 7231—2C

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月29日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 記録媒体及びその製造方法

1号三菱製紙株式会社中央研究所内

⑮ 特 願 昭58—66467

出 願 人 三菱製紙株式会社

⑯ 出 願 昭58(1983)4月15日

東京都千代田区丸の内三丁目4
番2号

⑰ 発 明 者 宮本成彦

東京都葛飾区東金町一丁目4番

特 代 理 人 本木正也

明 細 書

1. 発明の名称

記録媒体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 透明な支持体上に、少なくとも一層のインク受理層が設けられた記録媒体に於いて、該インク受理層中にインク及び硬化された光硬化型樹脂が含有された記録媒体。

2 透明な支持体上に、少なくとも一層のインク受理層が設けられた記録シート上に、インクジェット記録後、その上に光硬化型樹脂を塗布し、インク受理層中に含浸させ、その後、光硬化型樹脂を硬化させることを特徴とする記録媒体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、インクの微小液滴を飛翔させて、文字、画像を形成するインクジェット記録方式を使い、文字、画像を透明なシート上に形成した記録媒体に関するものであり、更にインク受理層を透明にする方法に関するものである。

近年、インクジェット記録方式は、高速、高解像度、低騒音であり、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が大きい等を特徴として、漢字をはじめ、種々のカラー図形情報のハードコピー、その他多くの用途に於いて、急速に普及している。

特に各種のインク液が使えること及び記録パターンの融通性が大きいことを利用して、コンピューター端末等のカラーハードコピーを得る手段として注目されている。

一般に、インクジェット記録方式としては、荷電制御方式、電界制御方式等の加圧振動型、対向電極との間の電圧によって静電的に加速噴出する静電加速型、圧力パルスによってインクを押し出すオンデマンドタイプの圧力パルス型、或いは超音波の振動によりミストを発生させるインクミスト方式等があるが、いづれにしても液状のインク滴を記録用媒体に付着させて記録画像を得るものである。

ところでインクジェット記録方式によって記録するときには、インクの吸収性が良く、記録用紙

体に付着したインク滴が速やかにインク受理層中に吸収され、見掛け乾いた状態になること、更に、吸収されたインクドットの径が必要以上に大きくならないこと等々が記録用媒体に要求される。更にコンピュータ端末のプリンターやプロッターとして各種カラーハードコピーが得られるようになると、オーバーヘッドプロジェクター等の光で投影するタイプの原稿としても使える、透明フィルム上にインクジェット記録画像が得られるような記録媒体も要求されるようになった。

一般にインク吸収性の大きいインク受理層はインクを吸収し保持するための空隙を多くする必要があり、空隙の多いインク受理層は当然、空気との界面を多く有することになり光を散乱し透過を防げるため不透明になる。また、透明な樹脂層をインク受理層とするような記録シートに於いては、充分なインク吸収性は得られず、特にインクが水系の溶媒を多く含む場合等は乾燥するまでに流れ出す等良好なインクジェット記録画像を得ることが出来ない。

- 3 -

透明支持体上に設けられるインク受理層は、インク吸収能力を与えるために、微粒状の顔料や繊維状物質を必要なら適量の接着剤と混ぜて層状に形成したもので、微粉状顔料と接着剤とから成る塗料をコーターで塗布乾燥することで容易に得られ、またインクジェット適性のある紙やモノブレフィルム等の如き微細な穴のあいた合成シート等を貼り合わせることで得られる。本発明のためには、インク受理層の構成物質は、使用する光硬化樹脂の屈折率に近い屈折率を持ったものが好ましく、透明性をよくするためには出来るだけ屈折率の近い物質だけで構成するのが望ましい。本発明でインク受理層を空隙構成材料及び接着剤から成る塗料を塗布することで構成する場合には、空隙構成材料として、たとえば炭酸カルシウム、カオリン（白土）、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミナ、合成シリ

本発明は、インクジェット記録画像を透明な記録用媒体上に作成する方法を種々検討した結果成されたもので、透明支持体上にインク吸収性の良好なインク受理層を設け、インクジェット装置によってインクを噴射し、インク受理面に記録画像を形成したのち、光硬化型樹脂をインク受理面に塗布し硬化させることによって、透明な記録シート上にインクジェット記録画像が形成された記録媒体を提供するものである。

以下に、本発明について詳細に説明する。本発明で使用する透明な支持体としては、熱可塑性合成樹脂フィルムが適当であり、通常、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリレート、酢酸セルロース等の透明なシートが用いられる。更にこれらのシートとインク受理層との接着性を改善するため、コロナ放電処理、その他の一般的な処理や、クレーナー下引層を設けることも可能である。この場合の下引層としては透明な樹脂として、通常、セラチン、ニトロセルロース等の樹脂層が用いられる。

- 4 -

カ、リトボン等の無機顔料及びプラスチックピグメント、マイクロカプセル、尿素樹脂顔料等の有機性粒子が使用出来る。更にガラスビーズ、ガラスマイクロバルーン、アルミナバブル、合成繊維、及びセルロース繊維などを空隙構成材料として使用することも出来る。ここで合成シリカとは四塩化ケイ素の熱分解、ケイ酸ナトリウムの酸、二酸化炭素、アンモニウム塩などによる複分解沈澱生成物等のいわゆるホワイトカーボン、ケイ酸ナトリウムの酸などによる熱分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル又はこのシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、シリカゾルをゲル化させ、その生成条件をかえることによって数ミリマイクロンから数十ミリマイクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更にはシリカゲル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を出発物質として80℃～120℃で加熱して生成したいわゆる合成モレキニラートン等二酸化ケイ素を主体とする合成ケイ素化合物である。

本発明では上記顔料が主として使用されるが、中でも屈折率が1.43~1.60のいわゆる体質顔料が光硬化型樹脂の屈折率が概ね1.45~1.60程度なので好ましく、インクジェット記録装置のインク吸収性と云う面からこれら体質顔料の中でも合成シリカ顔料が比較面積も大きいいため特に好ましい。

インク受塗層中に使用される接着剤としては、例えば酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共重合体、メタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル

- 7 -

せることも可能である。

本発明でインク受塗層中にインクを付与する方法、つまりインクジェット記録装置としては、加圧振動型、静電加速型、圧力パルス型等各種方式のものが開発されているが、要はインク液を微小な滴又はミストにして飛翔させ、記録媒体上の所定の位置に付着出来るものであれば、その方式、インク液の種類等に特に制限はない。ただし、使用するインク液中の着色染料は光硬化型樹脂に溶解しにくいものの方が望ましく、水溶性の直接染料、酸性染料及び塩基性染料等が使用に適している。

本発明で使用する光硬化型樹脂としては、ビニル基またはビニリデン基を一個以上好ましくは複数含有する化合物であり、例えばアクリロイル基、アリル基、不飽和ポリエステル、ビニルオキシ、アクリルアミド基などを有する化合物があげられる。最も代表的なものは、ポリオール、ポリアミン又はアミノアルコール等と不飽和カルボン酸との反応物、ヒドロキシル基をもつアクリレ-

基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化型樹脂系接着剤等が用いられる。

これらの接着剤は顔料100部に対して2部~30部、好ましくは5部~20部添加されるが顔料の懸濁に充分な量を使用すれば良く、その量に特に制限はない。更に必要ならば顔料分散剤、増粘剤、流動変性剤、消泡剤、抑泡剤、凝結剤、着色剤等を適宜配合することは例示し支えない。

塗工機としては、一般に顔料塗被紙の製造に用いられているような、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、グラビアコーター等いづれも適用出来る。

塗布後の乾燥は、通常の乾燥方法、例えばガスヒーター、電気ヒーター、熱気加熱ヒーター、熱風加熱等の各種方式で乾燥して、塗布層を作る。

塗層は1回に必要な量を設けてもよいし、又2回以上重ね塗りにすることによって必要な厚さを持た

- 8 -

すまたはメタクリレートとポリイソシアネートとの反応物などである。

たとえば代表的な化合物として、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,2-ブタンジオールジアクリレート、テトラキスβ-アクリロキシエチルエチレンジアミン、エポキシ樹脂とアクリル酸との反応物、メタクリル酸とペンタエリスリトールとアクリル酸との反応物、マレイン酸とジエチレングリコールとアクリル酸の縮合物、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、スチレンなどがある。

これらのポリマーやオリゴマー及び単量体は目的に応じて複数併用することも出来る。

本発明で光硬化型樹脂を硬化させるために光重合開始剤を使用する必要があるが、これら光重合

開始剤としては、通常用いられている公知の化合物でよいが例えば芳香族ケトン、キノン化合物、エーテル化合物、ニトロ化合物があげられる。

具体例としては、ベンゾキノン、フエナンスレンキノン、ナフトキノン、ジイソプロピルフェナンスレンキノン、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾイン、フロインブチルエーテル、ミヒラーケトン、ミヒラーチオケトン、テトラフェニルロフィンダイマー、フルオレノン、トリニトロフルオレノン、ターペンゾイルアミノナフタレンなどが含まれる。

これらは光硬化型樹脂に対し、0.1~3%程度添加される。

また光重合開始剤の増感剤領域を広げる効果のある光増感助剤として例えばアントラキノン、5-ニトロフルオレン等を使用することも出来る。

本発明に於いては、これら光硬化型樹脂に光重合開始剤を添加し、必要なら光硬化型樹脂モノマーや光増感助剤を加えた樹脂液を、前述の記録シートにインクジェット記録をした上に塗布含浸さ

せる。更に含浸させた樹脂を硬化させるために一板に紫外光を照てる。光源としては太陽光、キセノン灯、低圧及び高圧水銀灯、蛍光灯などが用いられる。

本発明に於いて光硬化型樹脂が有利に用いられる理由は、光硬化型樹脂が硬化前は液状で記録シートのインク受層中に浸透し易く、更に浸透した樹脂の殆ど全部が重合し硬化するため、樹脂から揮発するものがなく、従って透明性を保ったまま硬化出来ると云う点にある。

樹脂を溶媒に溶解したタイプの樹脂液は、それが硬化するためには溶媒が蒸発することが必要であり、その溶媒が水系であろうと非水系つまり有機系のものであろうと、それらが蒸発する過程に於いて樹脂層中に空隙が生じ、結果として空隙の多いインク受層層を透明化することが出来ないため、全く使用出来ない。これらのことから本発明ではインク受層層に含浸する樹脂として無溶媒型の樹脂である必要があり、無溶媒型の樹脂で最終的に硬化出来るものとしては、二液混合型の熱硬

- 11 -

化性樹脂や空気酸化型の樹脂及び光硬化型の樹脂等が考えられる。中でも光硬化型の樹脂は、硬化方法として、熱、紫外線、電子線等も考えられ、硬化速度、硬化手段、硬化樹脂の透明性、収縮等、市広く選択が可能なところから本発明の目的のためには最も適している。

以下実施例を挙げて具体的に説明するがこれらの例に限定されるものではない。尚実施例中の部及び重量部及び重量多を意味する。

実施例1

コロナ処理をした厚さ75 μ mのポリエステルフィルムに、ポリビニルアルコール(クラレ社製PVA117)15部、合成シリカ(富士デビソン社製サイロイド620)100部よりなる固型分20%の塗布液を固型分で片面に15g/m²になるように塗布、乾燥した。これを記録シートとしてインクジェットプリンターにて文字及び画像を、上記塗布面に記録しついでオリゴエステルアクリレート系光硬化型樹脂(東亜合成化学工業社製アロニックス)100部、光重合開始剤としてベンゾインエタ

- 12 -

ルエーテル0.3部の混合溶解物を塗布した。次いで塗布面に対してリソーヤセノフアックスFX-150を用いてキセノン光を数回フラッシュ露光した。この様にして作成した記録媒体はインクジェット記録画像を損うことなく透明なフィルム状に成形され十分な透明性を有しているためオーバーヘッドプロジェクター用の原稿としても充分使用出来るものであった。

比較として上記記録シート上にインクジェット記録を行うまでは全く同様にして光硬化型樹脂の代りに10%に溶解したポリビニルアルコールを含浸させたものと、ニトロセルロースを酢酸エチルに溶解したグリヤラッカーを含浸させたものを作成したが両者共溶媒が蒸発して乾燥したものは透明にならずオーバーヘッドプロジェクター用の原稿としては全く使用できないものであった。

実施例2

親水性透明下引きをしたポリエステルフィルム(厚さ50 μ m)に、ポリビニルアルコール(クラレ社製PVA117)10部、ホワイトカーボン(日

本シリカ製エポキシ樹脂LP)100部よりなる固
型分20%の塗布液をエアナイフコーターで片面
に固型分10g/m²になるように塗布、乾燥して記
録シートとした。これにインクジェットプリンタ
ーで画像を記録しついで紫外線硬化型塗料(日本
ペイント製ユービコート・クリヤー:主成分アク
リロイル基を有するオリゴマー)を8g/m²塗布し
た。次いで塗布面に対して日本電産総興80W/cm²
高圧水銀ランプで数秒間露光し塗料を硬化した。
この様にして作成した記録媒体はインクジェット
画像を損うことなく透明なフィルム状に成形され
充分な透明性を有しているためオーバーヘッドプ
ロジェクター用の原稿として充分使用出来るもの
であった。